

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 8 月 11 日 (11.08.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/074052 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01L 41/22, 41/09, H03H 3/02
 (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/001564
 (22) 国際出願日: 2005 年 1 月 27 日 (27.01.2005)
 (25) 国際出願の言語: 日本語
 (26) 国際公開の言語: 日本語
 (30) 優先権データ:
 特願2004-025780 2004 年 2 月 2 日 (02.02.2004) JP
 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立
 行政法人科学技術振興機構 (JAPAN SCIENCE AND
 TECHNOLOGY AGENCY) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉
 県 川口市 本町四丁目 1 番 8 号 Saitama (JP).
 (72) 発明者; および
 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 安部 隆

(ABE, Takashi) [JP/JP]; 〒980-0855 宮城県 仙台市 青
 葉区川内澱橋通 1 2-4 7 Miyagi (JP). 李 麗 (LI, Li)
 [CN/JP]; 〒980-0867 宮城県 仙台市 青葉区川内亀岡
 北裏丁 Miyagi (JP).

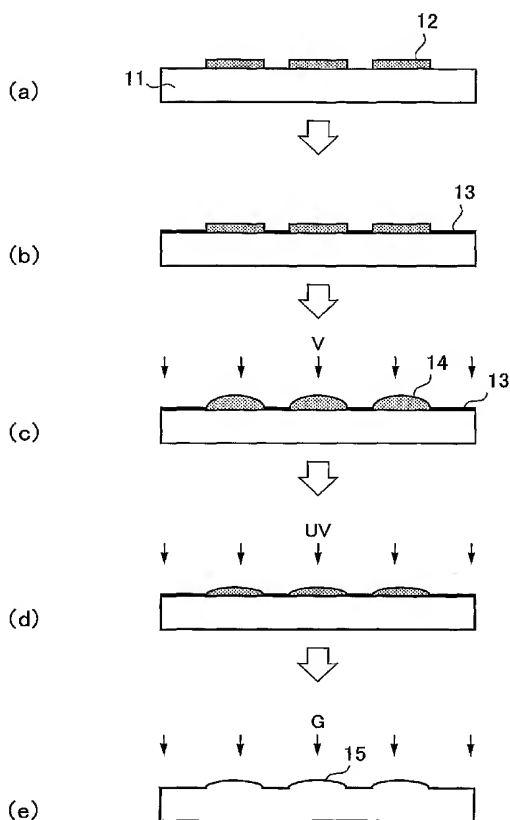
(74) 代理人: 小倉 亘 (OGURA, Wataru); 〒171-0043 東京都
 豊島区 要町三丁目 2 3 番 7 号 大野千川ビル 2 0 1
 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
 可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
 BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
 DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
 ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
 LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,
 NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
 SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
 VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR FABRICATING PIEZOELECTRIC ELEMENT

(54) 発明の名称: 圧電素子の製造方法



(57) Abstract: A mask material (12) applied to the surface to be processed of a piezoelectric material (11) is brought into contact with solvent vapor (V) and reflowed, and then shaped into a bump mask (14) where the central part is raised by the surface tension of the mask material. When it is dry etched subsequently, the surface of the piezoelectric material (11) is processed to have a three-dimensional shape (15) copying the film thickness distribution of the bump mask (14). When the piezoelectric material is subjected to oil repellent treatment with a surface treatment agent (13) or the like, the reflow area of the mask material is limited, and distribution and shape of the bump mask (14) can be controlled. Since the patterned mask material is dry etched after shaped into a convex shape, a piezoelectric element having a large mass at the central part can be fabricated.

(57) 要約: 圧電材料11の被加工面に塗布したマスク材料12を溶剤蒸気Vと接触させてリフローさせ、マスク材料の表面張力で中央部が盛り上がった隆起マスク14に整形する。次いで、ドライエッチングすると、隆起マスク14の膜厚分布を倣った三次元形状15に圧電材料11が表面加工される。表面処理剤13等で圧電材料を撥油処理すると、マスク材料のリフロー域が限定され、隆起マスク14の分布、形状を制御できる。パターンニング後のマスク材料を凸型曲面形状に整形した後でドライエッチングしているので、中央部の質量が大きな圧電素子を作製できる。

WO 2005/074052 A1



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

圧電素子の製造方法

技術分野

- 5 本発明は、素子中央部に大きな質量を分布させた三次元形状の表面をもつ圧電素子を製造する方法に関する。

背景技術

- 10 基準周波数の発信源、電子電気機器のクロック等、広範な分野で水晶振動子を初めとする圧電素子が使用されており、情報処理、伝達能力を高性能化するための薄型化やレンズ形状への加工法に関する研究・開発が進められている。たとえば、電極直径が数 mm 以上の大型振動子では、湿式エッチングにより成形した凸部の端面を機械研磨等で曲面に加工する方法が採用されている。電極直径 1mm 以下の小型振動子では、凹面加工によって支持損失を低減した高品質振動子を作製している。
- 15

- 凹面加工の一形態として、最終目標に近いプロフィールに成形した後でドライ加工する方法も提案されている（特開 2002-368572 号公報）。マイクロ金型やリフローを用いたマイクロ加工技術（Li L. et al, Tech. Digest of Transducers (2003), pp.508-511）、ホトマスクを透過する光量を制御して所望の膜厚分布を感光材料に与えた後でドライ加工する方法（特開 2003-234632 号公報）も知られている。これらの方法で作製した振動子は、分子の吸着を共振周波数の変化として検出する水晶振動子マイクロバラン（QCM）として利用可能であり、水晶振動子をアレイにしたマルチチャンネル型水晶振動子マイクロバランに使用できる。
- 20

- 25 熱リフロー法による場合、熱流動で移動可能な距離が数十 μm に留まるため直径 100 μm 程度の凸形状が限界であった。数十 μm 以上の厚膜レジストを使用することにより直径の大きな凸形状を形成できるが、厚いレジスト膜ほど膜厚分布が不均一になりやすい。不均一な膜厚分布は、製品形状に悪影響を及ぼす。光量制御で所定の膜厚分布を付ける方法は、常法に比較してマスクの作製コストが非

常に高く、経済的な制約から適用対象が限られる。

発明の開示

膜厚分布を高精度に制御したマスクが被加工材の被加工面に設けられると、マスクの膜厚分布を反映した表面形状に被加工材を加工でき、質量負荷に対する振動特性の安定化が予測される。本発明者等は、かかる観点から圧電材料の表面にパターニングされたマスク材料を加熱溶融する方法、圧電材料の表面に塗布されたマスク材料に精密型を圧着する方法等で膜厚分布を制御することを提案した（特開 2004-349365 号）。

10 本発明者等は、被加工材に塗布されたマスク材料の膜厚分布について調査・検討を更に進めた。その結果、被加工材に塗布されたマスク材料に溶媒蒸気を接触させると、マスク材料がリフローし表面張力で盛り上がることを見出した。

本発明は、該知見をベースとし、溶媒含有蒸気との接触によるマスク材料のリフローを利用することにより、熱リフローにみられるサイズの制約がなく、比較15 的安価で且つ容易に所定の膜厚分布をもつマスクを形成し、該マスクの膜厚分布が反映された表面形状に加工された圧電素子を提供することを目的とする。

本発明は、圧電材料の被加工面に塗布したマスク材料をパターニングした後、マスク材料の溶媒を含む蒸気と接触させて被加工面上でマスク材料をリフローさせ、リフローにより盛り上がったマスクをドライエッチングすることにより、20 マスクの膜厚分布を反映した三次元形状に圧電材料を表面加工することを特徴とする。

マスク材料は圧電材料の被加工面に塗布された後でパターニングされるが、素子形成部を除く圧電材料の被加工面を撥油処理することが好ましい。撥油処理された被加工面は、溶媒蒸気との接触でリフローしたマスク材料を弾き、リフロー25 域を制限して所定の素子形成部にマスク材料を凝集させる。撥油処理は、マスク材料の塗布前又は塗布後の何れでも良く、溶剤に対する濡れ性が低い薄膜を設ける方法、撥油剤を塗布する方法等がある。

被加工材の被加工面にホトレジスト等のマスク材料を塗布した後、溶剤の蒸気流を用いてマスク材料をリフローさせると凸形状の膜厚分布が得られる。該膜厚

分布を利用するとき、熱リフローよりも適用可能なサイズの範囲が広く、ミクロンサイズからセンチオーダーの直径までの曲面を与えることができる。窒素等の不活性ガスで希釈した溶剤を流すことにより蒸気の流量を制御でき、シャワーヘッドを用いることにより蒸气流の均一な流れが確保される。

- 5 被加工面を部分的に撥油処理した被加工材では、撥油処理していない被加工面にマスク材料のリフロー域が制限され、凸形状の膜厚分布をもった単数又は複数の隆起マスクを被加工面の所定域に形成できる。複数の隆起マスクを設けた被加工材をドライエッチングすると、隆起マスクの膜厚分布を反映した三次元形状の加工部（素子部）が複数形成される。したがって、所定の配列パターンで複数の
- 10 圧電素子を配置したマルチチャンネル型圧電素子の製造にも応用でき、高機能センサへの展開が期待される。

図面の簡単な説明

- 図 1 は、圧電材料に凸型三次元形状に加工するドライエッチングプロセスのフ
- 15 ロー図

図 2 は、作製された圧電素子を支持基板に接着した断面図

発明を実施するための最良の形態

次いで、図面を参照しながら本発明を具体的に説明する。

- 20 本発明では、次の工程で圧電素子を製造する。

- 圧電材料の被加工基板 11 にスピコート法等で感光性樹脂等のマスク材料を塗布し、所望の膜厚をもつマスク 12 にパターンニングする（図 1 a）。一つの被加工基板 11 に複数の圧電素子を作りこむ場合、最密充填型にマスク 12 を配置すると最も高密度に圧電素子を配置できる。マスク材料には、ホトリソグラフィ、
- 25 レーザ描画、スクリーン印刷等でパターン形成可能な有機ポリマー、無機ポリマー、ゾル-ゲル膜形成用セラミックスの前駆体等を使用できる。

パターンニング後、被加工基板 11 の表面張力を低下させ、マスク材料の溶剤を弾く表面処理剤 13 で被加工基板 11 の素子形成部以外の被加工面を修飾する（図 1 b）。表面処理剤 13 に代え、溶剤に対する濡れ性の低い撥油皮膜を被加工

基板 11 の被加工面に設けても良い。表面処理剤 13 の塗布や撥油皮膜の形成は、マスク材料が塗布される前の被加工面を対象にすることもできる。表面処理剤 13 は、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)-$ 、 $-(\text{CF}_2)-$ 等の官能基を含む有機、無機ポリマーからマスク材料に応じて選択される。具体的には、フルオロカーボン系ポリマー、シリコン系ポリマー等が挙げられる。

表面修飾した被加工基板 11 をチャンバにセットし、溶剤蒸気 V を含む不活性ガスをチャンバ内の被加工基板 11 上に送り込むと、マスク材料が溶剤に再溶解して被加工面上をリフローする。溶剤には、キシレン、トルエン等のシンナー、アセトン、アルコール類等、マスク材料を効率よく溶解させる高揮発性物質が使用される。ホトレジスト等の市販マスク材料を使用する場合には、専用のシンナーを使用できる。

多量の溶剤を含む溶剤蒸気 V をマスク 12 に接触させるほど、溶剤への溶解が促進され、マスク材料の粘性が低下し流動性が増加する。溶剤蒸気 V としては、十分な蒸気量を確保するため不活性ガスで希釈した溶剤蒸気が好ましく、不活性ガス供給量によって溶剤濃度が調整される。また、均一な流量分布で溶剤蒸気 V を被加工基板 11 の被加工面に供給するシャワーヘッドを使用すると、被加工面上でマスク材料が均等に再溶解・リフローする。溶剤蒸気 V の導入に際し、溶剤を蒸発させた温度よりも低温に基板温度を設定すると、マスク 12 の表面における溶剤の選択的な濃縮が可能になる。

リフローしたマスク材料は、表面張力によって被加工面の一部に凝集し、凸形状の隆起マスク 14 となって盛り上がる（図 1c）。整形された隆起マスク 14 の曲率は、マスク材料の膜厚や重力に応じて定まり、マスク材料を厚く塗布するほど半径の小さな凸レンズ形状になる。また、重力の影響を受け、上下等の基板配置状態に応じて曲率が僅かに変化する。

マスク材料が隆起マスク 14 に整形される過程で、素子形成部を除く被加工基板 11 の被加工面が撥油処理剤又は撥油性薄膜で撥油処理されているので、マスク材料のリフロー域が素子形成部に限定される。勿論、溶剤に対する濡れ性の低い圧電材料を被加工基板 11 に使用する場合、撥油処理を省略可能である。

隆起マスク 14 の形成後、被加工基板 11 を加熱してマスク材料から溶剤を蒸

発させ、UV 照射で隆起マスク 14 を硬化させる（図 1 d）。次いで、被加工基板 11 をドライエッチングすると、隆起マスク 14 の膜厚分布が反映された三次元形状 15 に被加工基板 11 が表面加工される（図 1 e）。

ドライエッチングでは、PFC(パーフルオロカーボン)、 SF_6 、塩素、ヨウ素系
5 ガスが選択反応性ガス G として使用される。選択反応性ガス G は、単独で或いは高密度化したプラズマとして用いられ、被加工基板 11 を選択的に加工又は脆弱化するラジカル等の供給源となる。物理的エッチング作用を呈する Ar, Kr, Xe 等の非選択反応性ガス、更には保護膜、ひいては選択比を変える作用を呈する H_2 , O_2 等の選択性制御ガスを選択反応性ガス G に混合したガスも使用可能である。
10

混合ガスを用いたドライエッチングでは、選択反応性ガス G に対する非選択反応性ガス、選択性制御ガスの比率をエッチング中に変えることにより加工速度比を制御できる。たとえば、隆起マスク 14 をドライエッチングする途中で、非選択反応性ガスの多いガス組成から選択反応性ガスの多いガス組成に切り替える。
15 この場合、ガス組成の切替前では隆起マスク 14 の膜厚分布が被加工基板 11 に転写され、切替後では被加工基板 11 が優先的にエッチングされる。その結果、隆起マスク 14 の膜厚分布を増幅した三次元形状 15 に被加工基板 11 が加工される。

被加工基板 11 が所定の三次元形状 15 に表面加工された後、ドライエッチングでダメージを受けた損傷部をフッ酸等で除去し、洗浄する。そして、マスク蒸着、ホトレジストを用いた直接パターニング等で電極をパターニングすると、目標の圧電素子が得られる。
20

作製された圧電素子 20 を厚い支持基板 21 にシリコン樹脂等の接着剤 22 で固定すると、機械的な強度が補完される（図 2）。支持基板 21 には、圧電素子 20 のコンベックス加工面 20a を収容する凹型穴 21a が形成されている。支持基板 21 の隣り合う凹型穴 21a 間、外部に対向する部分に調整溝 21b を形成すると、外部との圧力差や温度差が低減される。振動特性は、圧電素子 20 に設けた表面電極 23a、裏面電極 23b を介して取り出される。
25

実施例

厚み：100 μm の AT カット水晶板を被加工基板 11 に用いた。溶剤蒸気 V は、
ホトレジスト（AZP4400：クラリアント株式会社製）の溶剤：プロピレングリ
コールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）を 75°C 以上の温度に加熱し
5 て窒素ガスでバブリングすることにより用意した。

ホトレジスト（マスク材料）を被加工基板 11 にスピンコートし、平均膜厚：
6 μm のマスク 12 を形成した。ホトリソグラフでマスク 12 をパターンニングした
後、ヘキサメチルジシラザン（HMDS）を表面処理剤 13 として被加工基板 11
の被加工面にスピンコートし、被加工面の表面張力を低下させた。

10 被加工面が乾燥した後、被加工基板 11 をチャンバ内のステージにセットし、
常温近傍の温度に保持した。ステージ上の被加工基板 11 に対向配置したフッ素
樹脂製パイプから溶剤蒸気 V を被加工面に導きマスク 12 と接触させた。溶剤蒸
気 V はマスク 12 のホトレジストに選択的に凝縮され、供給開始から 10 分経過
した時点でホトレジストがリフローし、半球状の隆起マスク 14 が形成された。

15 所定の凸形状に隆起マスク 14 が整形された段階で、フッ素樹脂製パイプから
送り込まれるガスを窒素ガス単体に切り替え、隆起マスク 14 が乾燥するまで窒
素ガスを流し続けた。隆起マスク 14 が乾燥した後、加熱・UV 照射によってホト
レジストを硬化させた。硬化した隆起マスク 14 は、中央部が 14 μm で周縁部
（膜厚：0 μm ）に向かって薄くなる半球形状の膜厚分布をもっていた。

20 次いで、 SF_6 ： Xe =1：1 の混合ガスを用いた反応性イオンエッチング法で被
加工基板 11 を雰囲気圧：0.2Pa、セルフバイアス電圧：-300V、常温の条件下
でドライエッチングした。この条件下では選択比が 0.3 であった。ドライエッチ
ングで被加工基板 11 に形成された三次元形状 15 の膜厚分布は、高さ方向に関
して隆起マスク 14 の膜厚分布に選択比を掛けた分布に変換されており、隆起マ
スク 14 の中央部高さ：14 μm が三次元形状 15 の中央部高さ：4 μm 程度になっ
25 った。

作製された水晶振動子は、共振周波数が 20MHz で、未加工の水晶板に比較し
て 50%以上大きな粘弾性負荷に対しても直線的な周波数応答性を示した。
0.8MHz 以上の高周波領域においても、主振動近傍に副振動が全く検出されなか

った。この結果から、得られた水晶振動子が振動特性の安定性に優れていることが理解できる。

産業上の利用可能性

- 5 以上に説明したように、被加工基板 11 上でパターニングされたマスク 12 をマスク材料の溶媒蒸気でリフローさせて凸形状の隆起マスク 14 に整形した後、被加工基板 11 をドライエッチングすると、隆起マスク 14 の膜厚分布を倣った三次元形状 15 に被加工基板 11 が表面加工される。作製された圧電素子は、中央部に大きな質量をもっているためオイル、ゲル等、粘弾性の高い溶液や巨大分子の計測に優れた特性を示し、蛋白質、DNA 短鎖、バイオ、化学分析、医療診断チップ等の高性能素子として使用される。
- 10

請求の範囲

1. 圧電材料の被加工面に塗布したマスク材料をパターニングした後、マスク材料の溶媒を含む蒸気と接触させて被加工面上でマスク材料をリフローさせ、リフローにより盛り上がったマスク及び被加工面をドライエッチングすることにより、マスクの膜厚分布を反映した三次元形状に圧電材料を表面加工することを特徴とする圧電素子の製造方法。
2. 素子形成部を除く圧電材料の被加工面を撥油処理する請求項 1 記載の製造方法。

FIG.1

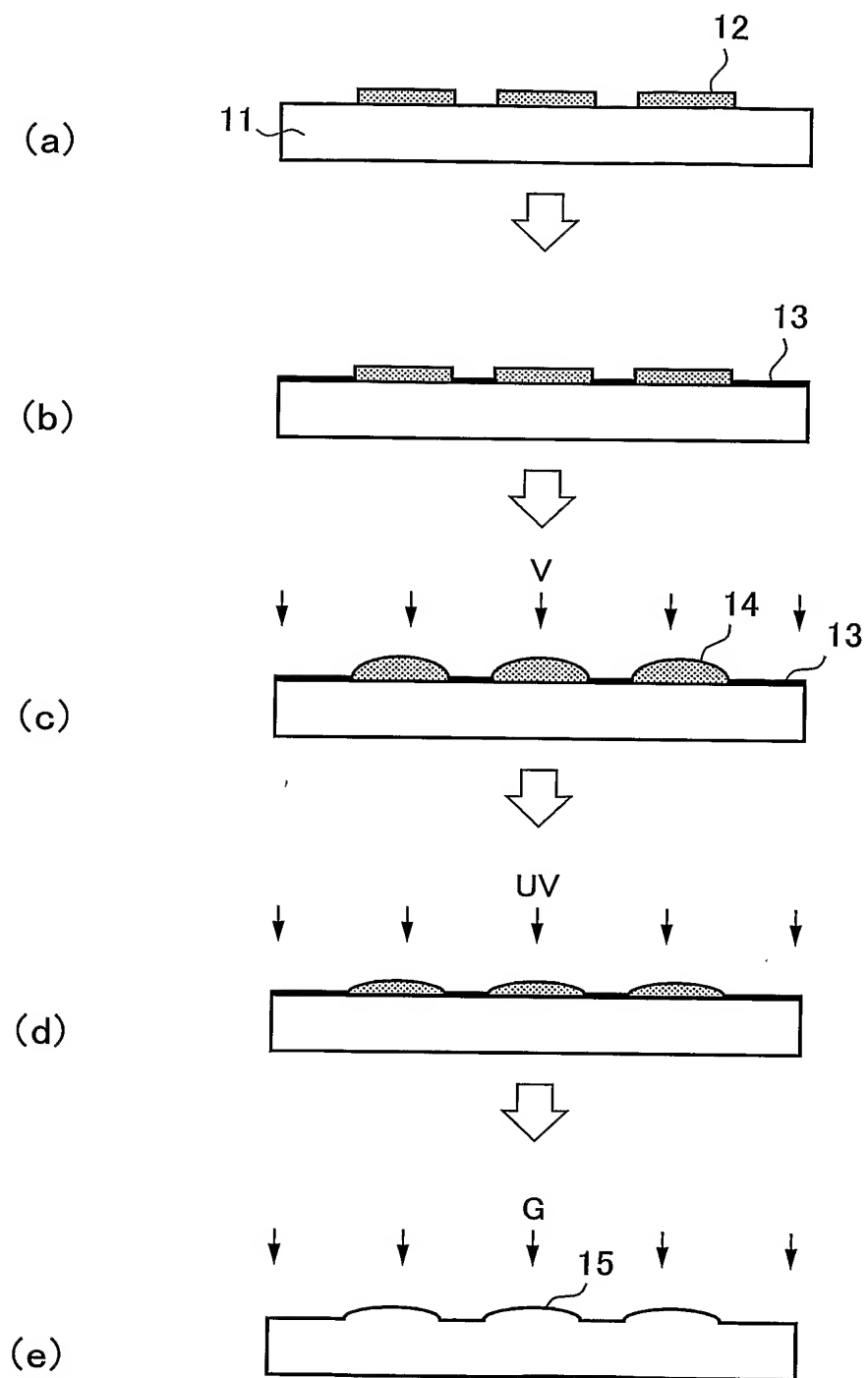
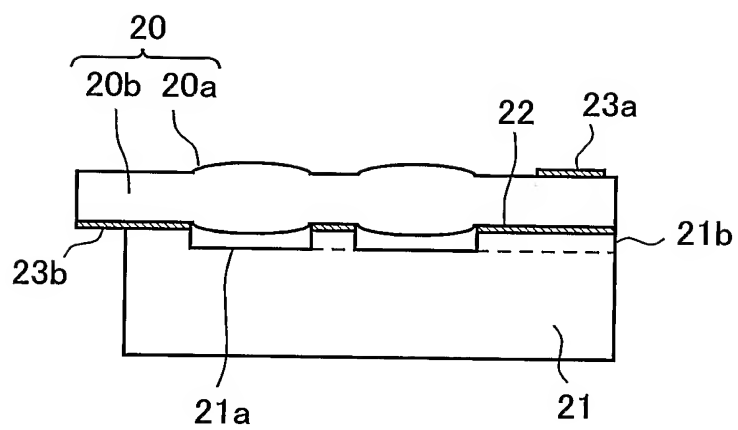


FIG.2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001564

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ H01L41/22, 41/09, H03H3/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ H01L41/22, 41/09, H03H3/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-234632 A (Canon Inc.), 22 August, 2003 (22.08.03), Par. Nos. [0016] to [0020]; Fig. 1 (Family: none)	1, 2
A	JP 2003-168941 A (Kinseki Kabushiki Kaisha), 13 June, 2003 (13.06.03), Par. Nos. [0009] to [0011]; Fig. 1 (Family: none)	1, 2

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
24 February, 2005 (24.02.05)

Date of mailing of the international search report
15 March, 2005 (15.03.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ H01L41/22, 41/09, H03H3/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ H01L41/22, 41/09, H03H3/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-234632 A (キヤノン株式会社), 2003.08.22, 段落【0016】-【0020】、第1図 (ファミリーなし)	1, 2
A	JP 2003-168941 A (キンセキ株式会社), 2003.06.13, 段落【0009】-【0011】、第1図 (ファミリーなし)	1, 2

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
24.02.2005

国際調査報告の発送日
15.3.2005

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員) 國島 明弘	4M	3238
電話番号 03-3581-1101	内線	3460